

Щелканов А.А., Блинова М.О., Коваленко М.А.,
Купряжский А.Я., Лужецкая А.П., Маркелов Ю.И.,
Поддубный В.А., Гадельшин В.М.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АЭРОЗОЛЬНЫХ МИКРОЧАСТИЦ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА ГОРОДОВ СРЕДНЕГО УРАЛА

Аннотация. Многообразие источников аэрозольного загрязнения атмосферы, оказывающего существенное влияние на окружающую среду и здоровье людей, требует комплексного исследования аэрозольных микрочастиц. В данной работе представлены первые результаты по разработке новой методики изучения состава аэрозоля в приземном слое атмосферы городов Среднего Урала. Обсуждаются результаты двухлетних наблюдений за концентрацией аэрозолей $PM_{2.5}$ на городской и фоновой территориях. Продемонстрированы возможности масс-спектрометрии вторичных ионов для анализа строения и химического состава аэрозольных микрочастиц; рассмотрены основные трудности, возникшие при отработке методов подготовки пробы и проведения измерений.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, $PM_{2.5}$, масс-спектрометрия, время-пролётная ВИМС.

Abstract. The variety of pollution sources of atmospheric aerosols, which have a significant impact on the environment and human health, requires a comprehensive analysis of aerosol microparticles. This paper presents the first results on the development of a methodology to study aerosols in surface layer of the urban atmosphere of the Middle Ural. The results of two-year observations of the concentration of fine particulate matter $PM_{2.5}$ in urban and rural reference territories are discussed. The analysis of the structure and chemical composition of aerosol microparticles are demonstrated using a secondary ion mass spectrometry; the main difficulties, faced in a sample preparation and during the measurement, are considered.

Keywords: atmospheric aerosol, particulate matter $PM_{2.5}$, mass spectrometry, time-of-flight SIMS.

Введение

Основное влияние на загрязнение атмосферы в современных городах оказывает широкое использование автотранспорта, большое количество энергетических и промышленных объектов [1]. В городах Среднего Урала сосредоточены различные предприятия металлургической, химической и атомной промышленности, что в совокупности представляет потенциальный риск для экологии всего региона и здоровья населения. Такое многообразие источников определяет строение, химический состав и, как следствие, физико-химические свойства выбрасываемых в атмосферу аэрозольных микрочастиц

(particulate matter, PM), а также пути их распространения и взаимодействия в природе.

Многими исследователями подчёркивается важность наблюдения и контроля за аэрозолями с аэродинамическим диаметром до 10 мкм, оказывающих наибольшее влияние на климат, окружающую среду и здоровье населения [2–4]. Среди них в особенности выделяют $PM_{2.5}$ – взвешенные частицы с аэродинамическим диаметром до 2,5 мкм. Из-за своего характерного размера, эти частицы легко оседают в органах дыхания, преодолевают тканевый барьер и распространяются с кровью, приводя к развитию различных заболеваний и способствуя ухудшению качества жизни живого организма [3,5].

На сегодняшний день в основе исследований уровня атмосферного загрязнения лежит анализ валовых концентраций отдельных компонентов атмосферы [6,7]. Однако, для понимания взаимодействия аэрозолей с окружающей средой и более реалистичной оценки сопутствующих рисков необходимо проводить комплексные исследования, дополненные анализом структуры и химического состава микрочастицы, с изучением распределения вещества по её поверхности и объёму. Регулярное проведение таких измерений будет также способствовать определению источников атмосферного аэрозоля [8].

В данной работе представляются первые результаты, полученные в рамках проекта по комплексному исследованию аэрозольных примесей в атмосфере городов Среднего Урала. Первые измерения проводились на территории Екатеринбурга, являющегося крупнейшим городом в этом регионе. Для изучения структуры и химического состава микрочастиц, разрабатывается собственная методика отбора и подготовки проб, а также их анализа методами микроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов.

Методика эксперимента

Лабораторией эколого-климатических проблем Арктики Института промышленной экологии Уральского Отделения РАН осуществляется регулярное наблюдение за изменением концентрации аэрозольных микрочастиц $PM_{2.5}$ в приземном слое воздуха. Измерения выполняются непрерывно, с временным разрешением в 10 секунд, в двух стационарных пунктах: в Екатеринбурге на территории института ($56^{\circ}50'59.9''N$ $60^{\circ}39'14.0''E$) и на территории Коуровской астрономической обсерватории Уральского федерального университета ($57^{\circ}02'12.1''N$ $59^{\circ}32'50.4''E$). Месторасположение пунктов измерения в рассматриваемом регионе представлено на рисунке 1. Данные измерения реализованы с помощью сенсоров Panasonic PM2.5 [9]. Для поддержания высокой точности измерений проводятся регулярные

интеркалибровки и калибровки сенсоров с различными аэрозольными спектрометрами, к примеру, GRIMM или ДАС [10,11]. Результаты этих измерений являются основой для построения физико-математических моделей переноса аэрозолей в атмосфере, что позволяет воссоздать пути их распространения и определить источники выбросов.

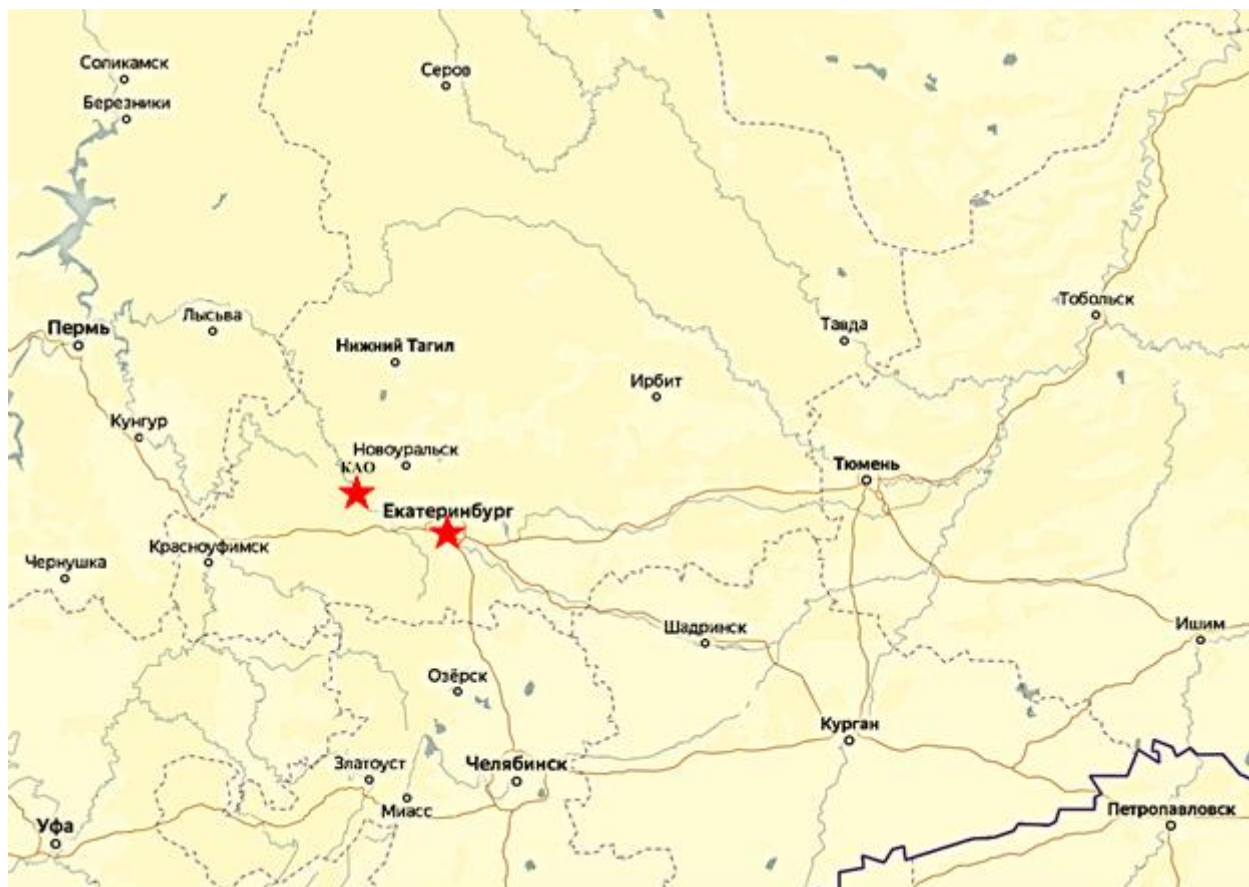


Рисунок 1 – Расположение пунктов атмосферных измерений в исследуемой области Среднего Урала

На кафедре технической физики Физико-технологического института УрФУ накоплен большой опыт анализа газов и твёрдых веществ методами масс-спектрометрии. Особенность изучения частиц атмосферного аэрозоля заключена в их микроскопических размерах, работа с которыми является нетривиальной задачей и связана с определёнными трудностями поиска и локализации единичной микрочастицы на поверхности или в объёме пробоотборного фильтра (при анализе валовых концентраций химических компонентов аэрозолей такая задача попросту не ставится). Ввиду разнообразия методов отбора аэрозольных микрочастиц, инициирована разработка методики отбора проб воздуха на фильтры, пригодной для работы с масс-спектрометром вторичных ионов, который позволяет изучить распределение вещества по поверхности и объёму частицы.

Для масс-спектрометрического анализа микрочастиц необходимо было определить их положение в образце пробы. Чтобы ускорить этот процесс, каждое измерение было решено сопровождать микроскопией фильтров, что также служит цели качественного подтверждения наличия аэрозолей в образцах. Для этого использовался микроскоп МИКРОМЕД 3 вар. 3-20, съёмка выполнялась с 100- и 400- кратным увеличением. Кроме того, определение местоположения отдельных частиц дополнялось исследованием поверхности фильтра на профилометре Bruker DektakXT. Изученные таким образом части фильтра без дополнительной обработки помещались в время-пролётный масс-спектрометр вторичных ионов PHI TRIFT V nanoTOF. Пучок ионов цезия сканирует поверхность образца, выбивая вторичные ионы, масс-спектр которых и регистрируется. Обработав полученные результаты, воссоздаётся картина распределения вещества по поверхности и в объёме образца. В зависимости от необходимой точности, можно варьировать размер исследуемой области образца – растр поля зрения, состоящий из 256 на 256 ячеек (пикселей).

Результаты и обсуждение

Результаты измерений приземных концентраций аэрозоля $PM_{2.5}$ на фоновой и городской территориях за два полных года (2017 и 2018) представлены на рисунке 2 в виде боксовых диаграмм. Очевидно, что медианные значения и их доверительные интервалы, обозначенные горизонтальными полосами и засечками на боксах соответственно, не пересекаются, что свидетельствует о наличии статистически значимой разницы между выборками. Это также подтверждается тестом Манна-Уитни. Можно сделать предположение, что повышенная концентрация в Екатеринбурге является следствием большего количества антропогенных источников [12,13].

Таблица 1 – Статистические характеристики, полученные в ходе анализа результатов измерения концентрации аэрозоля $PM_{2.5}$ на городской и фоновой территориях (для всех концентраций, значения приведены в $мкг/м^3$).

	2017		2018	
	Екатеринбург	КАО	Екатеринбург	КАО
Минимум	0,0	0,0	0,0	0,0
1 квартиль	3,0	1,8	5,9	2,1
Медиана	6,1	5,0	9,2	5,5
Среднее	8,8	8,6	11,4	10,4
3 квартиль	11,9	11,5	14,6	12,1
Максимум	65,7	93,4	91,0	212,4

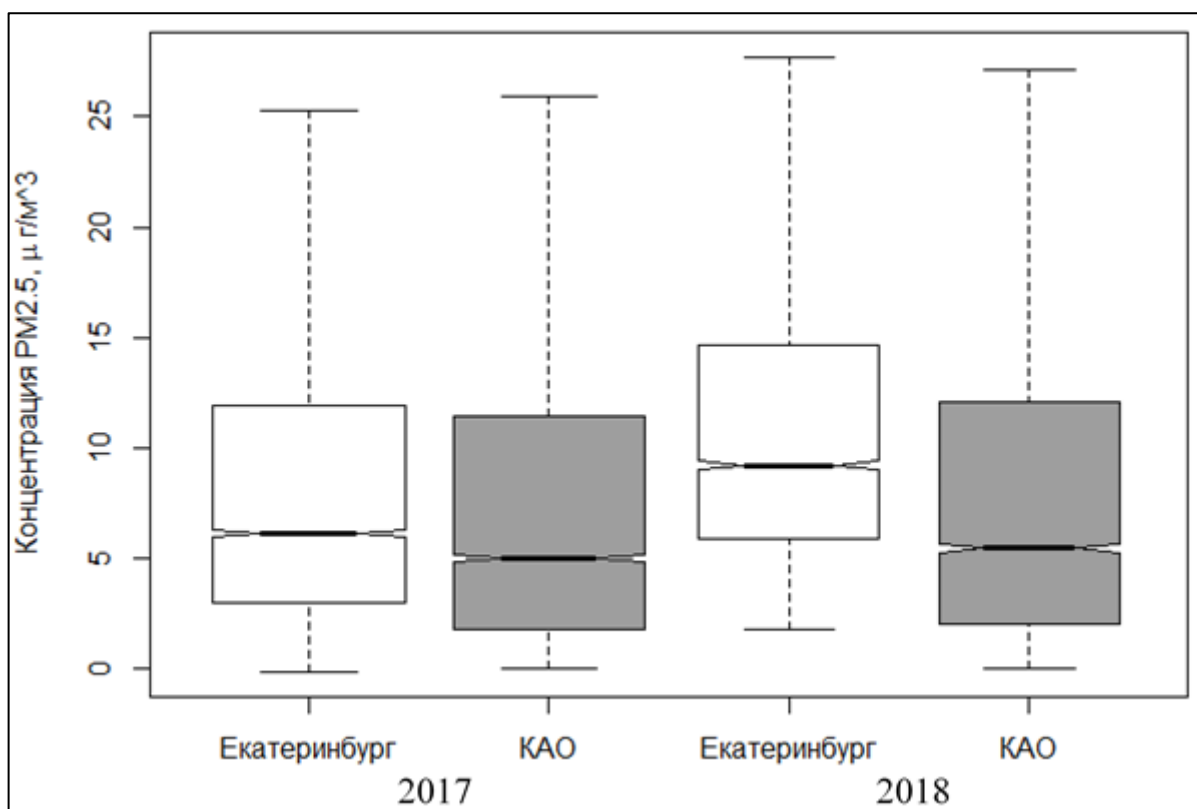


Рисунок 2 – Сравнение приземных концентраций $PM_{2.5}$ в 2017 и 2018 годах, измеренные в городских и фоновых условиях.

Представленные в таблице 1 статистические характеристики, также показывают, что как медианные, так и средние значения на городской территории выше. При этом, можно заметить, что в фоновом пункте измерений значения максимумов близки к значениям, полученным в городском пункте измерений. Такие концентрации являются следствием влияния локальных источников, например, дыма от угольной котельной, расположенной на территории обсерватории, и печного отопления близлежащего населённого пункта. Помимо расположения сенсора $PM_{2.5}$ в пространстве относительно окружающих объектов и рельефа местности, своё влияние оказывают и метеоусловия. Так, во время выпадения осадков, при определённых скоростях и направлениях ветра, наблюдаются высокие значения концентрации. При этом, из-за особенностей рельефа фоновой территории, данный эффект проявляется сильнее, чем на территории городского пункта измерений. Кроме этого, исходя из медианных значений, можно сделать вывод о том, что частота проявления таких высоких концентраций довольно низкая.

Отбор проб атмосферного аэрозоля осуществлялся аспирационным методом на территории ИПЭ УрО РАН в городе Екатеринбург. Из опыта анализа валовых концентраций веществ, содержащихся в атмосферных пробах, для первых измерений решено было использовать дисковый фильтр КФБЖ (картон

для фильтрации биологических жидкостей, Ø293 мм). Для прокачки атмосферного воздуха применялся большеобъёмный пробоотборник Strohleln Instruments HVS 1500. Отбор проб был осуществлён в период с 18 по 23 декабря 2019 г. в дневное время. Объём прокачанного воздуха составил 1000 м³ со средним расходом 55 м³/ч. В этот период наблюдалось превышение концентрации аэрозоля РМ_{2.5} над среднегодовыми значениями; в дневное время среднее значение концентрации составляло 15±6 мкг/м³.

На рисунке 3 представлены результаты микроскопического исследования поверхности фильтра КФБЖ после отбора пробы атмосферного аэрозоля. Как и следовало ожидать из типа данного фильтра, он обладает неоднородной волокнистой структурой. Значительная часть аэрозоля распределена в глубине фильтра, и её изучение потребует дополнительной подготовки пробы. Профилометрическое исследование поверхности подтверждает данные выводы: локализовать удаётся только крупные частицы (около 20 мкм), определение местоположения более мелких частиц затруднено волокнистой структурой фильтра (диаметр волокон сопоставим с размерами микрочастиц, а их расположение в пространстве является неупорядоченным).

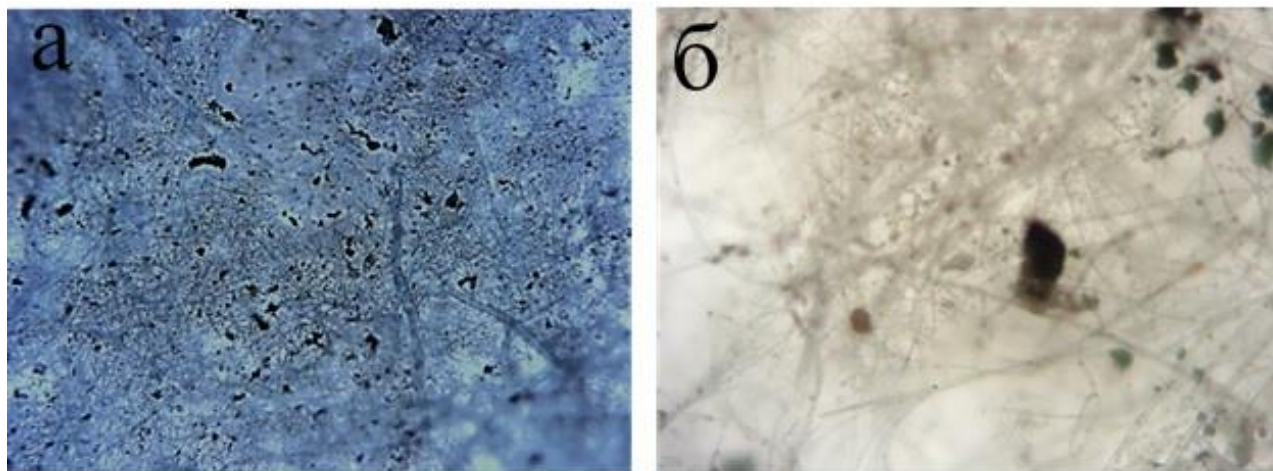


Рисунок 3 – Результаты микроскопического исследования фильтров КФБЖ с 100- (а) и 400-кратным (б) увеличением.

Для проведения исследований методом масс-спектрометрии вторичных ионов, фильтр был разрезан на части площадью около 3 см². Результаты измерений представлены на рисунке 4 с визуализацией распределения ионов по видимой поверхности фильтра (представлено отображение для наиболее интенсивных сигналов). Сначала выбиралась произвольная область на поверхности фильтра с размером поля зрения масс-спектрометра размером в 400х400 мкм (рисунок 4, фрагменты 1–6), внутри которой искали микрочастицу

и нацеливались на неё с последующим увеличением разрешения до 50х50 мкм (рисунок 4, фрагменты 7–12). Выбор произвольной области измерения делался из предположения о равномерном распределении микрочастиц любого размера и состава по поверхности фильтра. На рисунке легко различимы крупные частицы размером от 15 мкм. Возможно, некоторые из них состоят из более мелких микрочастиц, имеющих тенденцию к агломерации [8,14], что можно проследить на снимках, полученных микроскопом. Представление распределения ионов с разной массой сделано для демонстрационных целей, анализ химического состава данной пробы атмосферного аэрозоля будет осуществлён в отдельной работе.

Неоднородность и многослойность фильтра КФБЖ представляет собой существенное затруднение для отработки разрабатываемой методики. Волокнистая структура может приводить к искажениям в снимаемых масс-спектрах, так как ионная пушка будет выбивать вторичные ионы сразу же на нескольких слоях. Тогда при визуализации полученный масс-спектр может быть интерпретирован как сигнал от большой единой частицы. Возможно, потребуется осуществлять предварительную подготовку фильтров перед измерением, что, тем не менее, связано с опасностью внести изменения в их структуру, что также приведёт к искажению результатов. Или необходимо использовать иные типы фильтров, с более однородной поверхностью. Отдельный интерес представляет валовый химический анализ вещества фильтра в отсутствие и при наличии пробы; идеальным вариантом было бы использование фильтра, состоящего из одного химического элемента, не характерного для атмосферного аэрозоля. Другим направлением дальнейшего развития методики может быть отбор аэрозольных микрочастиц различных фракций, что обеспечивается применением каскадных импакторов либо набором фильтров с постепенным уменьшением размеров улавливаемых частиц.

Заключение

Полученные результаты представляют важность для дальнейшего комплексного исследования атмосферного аэрозоля в приземном слое воздуха крупных городов Среднего Урала. На основании непрерывных измерений концентрации аэрозоля $PM_{2.5}$ на городской и фоновой территории показано, что концентрация мелкодисперсного аэрозоля в городе статистически значимо выше. Предположение о влиянии антропогенных источников может быть проверено путём регулярного химического анализа проб атмосферы на этих территориях.

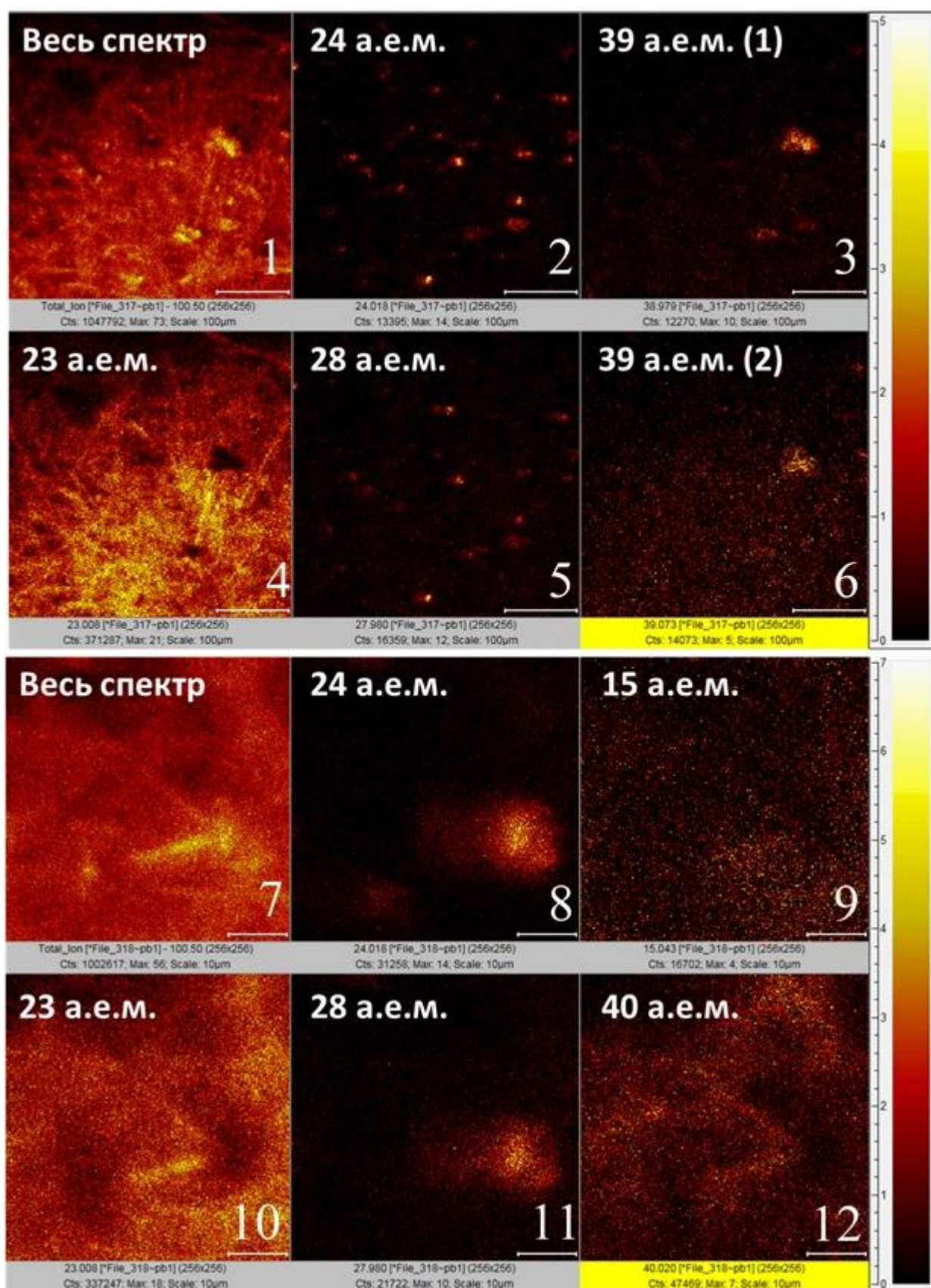


Рисунок 4 – Визуализация результатов масс-спектрометрии поверхности фильтра КФБЖ. 1 – 6: растр: 400x400 мкм; 7 – 12: растр: 50x50 мкм.

Как и ожидалось, изучение строения и распределения вещества по поверхности и в объёме аэрозольных микрочастиц является нетривиальной задачей, и требует всесторонней разработки методики их исследования. Тем не менее, результаты первых измерений на масс-спектрометре вторичных ионов можно считать успешными. Частицы с характерным размером порядка 15 мкм могут быть визуализированы из полученных масс-спектров. Также удалось выявить ряд задач, связанных с отбором и подготовкой пробы для масс-спектрометрических исследований, решение которых необходимо для улучшения методики выполнения эксперимента. Интересным представляется анализ различий в строении и химическом составе аэрозоля на городской и на фоновой территориях, однако это является предметом будущих работ.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-50138. Также, выражаем благодарность Вазирову Руслану Альбертовичу, сотруднику кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ, за помощь в проведении микроскопических исследований.

Библиографический список

1. Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level / F. Karagulian, C. A. Belis, C. F. C. Dora [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2015. – Vol. 120. – P. 475–483.
2. Outdoor Particulate Matter Exposure and Lung Cancer: A Systematic Review and Meta-Analysis / G. B. Hamra, N. Guha, A. Cohen [et al.] // *Environ Health Perspect.* – 2014. – Vol. 122, Is. 9. – P. 906–911.
3. Air Pollution and Noncommunicable Diseases / D. E. Schraufnagel, J. R. Balmes; C. T. Cowl [et al.] // *Chest*. – 2019. – Vol. 155, № 2. – P. 417–426.
4. Buseck P. R. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment / P. R. Buseck., M. Posfai // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1999. – Vol. 96, Is. 7. – P. 3372–3379.
5. Rat lung response to ozone and fine particulate matter (PM_{2.5}) exposures: Rat Lung Response to Ozone And Fine Pm_{2.5} Exposures / G. Wang, J. Zhao, R. Jiang, W. Song // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2015. – Vol. 30, Is. 3. – P. 343–356.
6. Chemical composition of PM_{2.5} at an urban site of Chengdu in southwestern China / J. Tao, Z. Shen, C. Zhu [et al.] // *Advances in Atmospheric Sciences*. – 2013. – Vol. 30, № 4. – P. 1070–1084.
7. The contribution of anthropogenic sources to the aerosols over East China Sea / F. Wang, Y. Chen, X. Meng, J. Fu [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2016. – Vol. 127. – P. 22–33.

8. Characterisation of airborne particles in London by computer-controlled scanning electron microscopy / B. Sitzmann, M. Kendall, J. Watt, I. Williams // *Science of The Total Environment*. – 1999. – Vol. 241. – P. 63–73.
9. Development and evaluation of a palm-sized optical PM 2.5 sensor / T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Kawahito, Y. Watabe // *Aerosol Science and Technology*. – 2018. – Vol. 52, Is. 1. – P. 2–12.
10. Диффузионный аэрозольный спектрометр (ДАС) модель 2702 (2702-M) // ООО "АэроНаноТех". – URL: http://ru.aeronanotechnology.com/diffuzionnyu_aerolnyu_spektrometr (accessed: 14.03.2020).
11. Environmental Dust Monitoring // GRIMM Aerosol Technik Ainring GmbH & Co. KG. – URL: <https://www.grimm-aerosol.com/products-en/environmental-dust-monitoring/> (accessed: 14.03.2020).
12. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities / X. Querol, A. Alastuey, C. R. Ruiz [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2004. – Vol. 38, Is. 38. – P. 6547–6555.
13. Anthropogenic and natural constituents in particulate matter in the Netherlands / E. P. Weijers, M. Schaap, L. Nguyen [et al.] // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 11, Is. 5. – P. 2281–2294.
14. Physicochemical characterisation of diesel exhaust particles: Factors for assessing biological activity / K. A. Bérubé, T. P. Jones, B. J. Williamson [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 1999. – Vol. 33, № 10. – P. 1599–1614.